



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 196 03 196 A 1

②① Aktenzeichen: 188 03 196.6
②② Anmeldetag: 30. 1. 86
②③ Offenlegungstag: 7. 8. 97

⑥① Int. Cl.⁶:
C 09 C 1/00
C 04 B 35/822
C 08 K 7/18
C 09 J 7/02
C 09 J 5/06
A 61 K 8/00
B 22 F 9/08
C 09 G 1/02
C 09 D 7/12
C 09 D 5/38
C 09 D 17/00
C 08 K 3/14
// C 30 B 11/10

DE 196 03 196 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

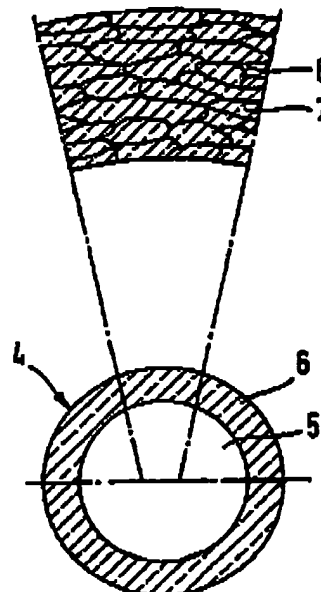
⑦② Erfinder:
Kühn, Heinrich, 65611 Brechen, DE; Brockmeyer,
Andreas, Dr., 65835 Liederbach, DE; Escher, Claus,
Dr., 65719 Hofheim, DE; Voßberg, Dietmar, 65779
Kelkheim, DE; Süßbrich, Stephan, 61462 Königstein,
DE

⑥③ Entgegenhaltungen:
US 39 74 245
US 33 83 172
US 32 73 962

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Anorganische Hohlkugeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft anorganische Hohlkugeln mit einer mittleren Kugelkorngröße im Bereich von 0,5 bis 1000 µm, bei denen die Hohlkugeln eine Schale aus einem angeschmolzenen oder aufgeschmolzenen und mindestens teilweise kristallisierten Material aufweisen und bei denen die Meßwerte zur projizierten äußeren Oberfläche der Hohlkugeln einen Exner-Formfaktor $f_E = 4A/\pi D_{max}^2$ mit A = Projektionsfläche eines Partikels und D_{max} = Maximaldurchmesser eines Partikels zur Beschreibung der Kreisformabweichung von im Mittel 0,3 bis 1 ergeben. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln durch Thermisches Spritzen, bei dem die Ausgangspulver von porösen Primärpartikeln, porösen Agglomeraten oder porösen Aggregaten in einen Spritzestahl eingeführt werden, an- oder/und aufgeschmolzen werden und auf dem weiteren Weg oder/und in einer Auffangvorrichtung abkühlen.



DE 196 03 196 A 1

DE 196 03 196 A1

1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kugelförmige und annähernd kugelförmige anorganische Hohlkugeln mit einer Kugelhorngröße im Bereich von 0,5 bis 1000 µm, deren Verfahren zur Herstellung und deren Verwendungen.

Die in der technischen Praxis bekannten Hohlkugeln bestehen überwiegend aus einem Borosilicatglas oder aus einem Aluminiumsilicatglas. Typischerweise werden diese Hohlkugeln vorzugsweise als Füllmaterial in Kunststoffen, Harz enthaltenden Materialsystemen oder Gummis verwendet. Bei den hierzu bekannten Anwendungen ist es meist das Ziel, die mechanischen Eigenschaften wie Verschleiß bzw. das Schrumpfen oder das Gewicht des Rohmaterials zu reduzieren. Ein Nachteil der bekannten Hohlkugeln ist, daß die mechanischen Eigenschaften und Oberflächenstrukturen wenig geeignet sind, neue Anwendungsfelder zu erschließen.

In US-A-3,974,245 wird ein Verfahren zur Herstellung von frei fliegenden Pulvern beschrieben, jedoch ist aus dieser Publikation nicht zu entnehmen, wie die Pulverpartikel gestaltet sind. Üblicherweise werden durch thermische Verfahren Partikel ohne oder ohne größeren Hohlraum erzeugt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Hohlkugeln aus anorganischen Materialien mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen, um neue Anwendungsfelder zu erschließen bzw. bekannte Anwendungen zu verbessern.

Die Aufgabe wird gelöst durch anorganische Hohlkugeln mit einer mittleren Kugelhorngröße im Bereich von 0,5 bis 1000 µm, wobei die Hohlkugeln eine Schale aus einem angeschmolzenen oder aufgeschmolzenen und mindestens teilweise kristallinem Material aufweisen und Meßwerte zur projizierten äußeren Oberfläche der Hohlkugeln einen Exner-Formfaktor $f_E = 4A/\pi D_{\max}^2$ mit A = Projektionsfläche eines Partikels und D_{\max} = Maximaldurchmesser eines Partikels zur Beschreibung der Kreisformabweichung von im Mittel 0,3 bis 1 ergeben. Ferner wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln durch Thermisches Spritzen, bei dem die Ausgangspulver von porösen Primärpartikeln, porösen Agglomeraten oder porösen Aggregaten in einen Spritzstrahl eingeführt, an- oder/und aufgeschmolzen werden und auf dem weiteren Weg oder/und in einer Auffangvorrichtung abkühlen.

Es wurden Hohlkugeln mit einem mittleren Kugeldurchmesser im Bereich von 0,5 bis 1000 µm, vorzugsweise von 3 bis 300 µm, im besonderen von 5 bis 100 µm, hergestellt, so daß alle aufgeführten Anwendungsfelder abgedeckt werden können.

Zum An- oder Aufschmelzen von Ausgangspulvern sind sowohl konventionelle Brenner zum Thermischen Spritzen, besonders wie ein in Plasmaspritztechnik eingesetzter Kurzlichtbogenbrenner oder Wasserplasma-brenner, als auch Sonderspritzgeräte wie ein Langlichtbogenbrenner geeignet. Ein Wasserplasma-brenner ist für hohe Durchsätze mit > 15 kg/h günstig. Dieses Verfahren ist für alle anorganischen Materialien, die sich nicht vor dem Schmelzen zersetzen, wie z.B. für Metalle, Legierungen, Oxide, Silicate, Boride, Carbide, Nitride, Silicide und deren Gemische geeignet. Die Materialien sollten bevorzugt einen Schmelzpunkt oberhalb 500°C, insbesondere oberhalb von 1000°C aufweisen. Anorganische Materialien, die beim Thermischen Spritzen mit einem Gas der Atmosphäre reagieren könnten, können bei Bedarf unter Schutzgas oder Vakuum be-

2

handelt werden, um diese Reaktionen teilweise oder gänzlich zu unterbinden.

Die Form der Hohlkugeln kann durch Formfaktoren zur äußeren Oberfläche der Hohlkugeln beschrieben und unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden. Die Abweichung einer Projektionsfläche von der idealen Kreisform wird angegeben durch den sogenannten Exner-Formfaktor, der definiert ist durch:

$$f_E = 4A/\pi D_{\max}^2$$

A = Projektionsfläche eines Partikels, D_{\max} = Maximaldurchmesser eines Partikels.

Die Gleichmäßigkeit der Wandstärke wird beschrieben durch den Formfaktor f_F , der hierzu an einem Schnittbild, bevorzugt einem Anschliff zur auflichtmikroskopischen oder rasterelektronenmikroskopischen Beurteilung, im mittleren Bereich des Partikels durch die Hohlkugel gelegt ist:

$$f_F = I_{\min}/I_{\max}$$

I_{\min} = kleinste Wandstärke und I_{\max} = größte Wandstärke der selben Hohlkugel.

Für die oben genannten Anwendungen sind alle anorganischen Hohlkugeln geeignet, bei denen der Exner-Formfaktor im Bereich von 0,3 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 1, liegt. Der Formfaktor f_F muß in der Größenordnung von 0,3 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,6 bis 1,0, insbesondere zwischen 0,85 und 1,0, besonders bevorzugt zwischen 0,95 und 1,0 liegen.

Meßwerte an mittig durch die Hohlkugeln gelegten Schnitten ergaben einen Formfaktor $f_F = 100 \cdot d_{\text{mittel}}/r_{\text{mittel}}$ in % mit d_{mittel} für die mittlere Wandstärke und r_{mittel} für den mittleren Radius einer geschnittenen Hohlkugel von durchschnittlich 2 bis 55%, insbesondere von 3 bis 36%, besonders bevorzugt von 5 bis 29%, vor allem von 9 bis 26% für ein Hohlkugelpulver. Im Zweifelsfall kann zur Ermittlung der Radien und Wandstärken vom Schwerpunkt des Schnittbildes ausgegangen werden. Die dünnwandigen Hohlkugeln sollen eine hohe Elastizität und ein geringes Gewicht aufweisen. Je nach Anwendungsfeld ist eine Optimierung insbesondere zwischen diesen Eigenschaften und der Hohlkugelfestigkeit zu suchen.

Wenn darüber hinaus die äußere Oberfläche der Hohlkugeln, vor allem im "Makrobereich", nicht zu stark gegliedert und nicht zu rau ist, ist auch eine gute Rieselfähigkeit des Pulvers und eine gute Gastransportfähigkeit für Einzelpartikel gegeben, ohne daß es zu einer stärkeren Agglomeration und Beeinträchtigung beim Transport der Partikel bis zur Aufschmelzzone im Brenner kommt.

Es war überraschend, daß mit der Plasmaspritztechnik kugelförmige oder annähernd kugelförmige Hohlkugeln mit spezieller Oberflächengestalt, Geometrie und Festigkeit hergestellt werden konnten. Außerdem war es möglich, durch Absieben oder/und Sichten des gespritzten Pulvers eine Fraktion zu erhalten, die im wesentlichen aus Hohlkugeln mit besonders eingegrenzten Formfaktoren besteht; die so selektierten Hohlkugeln zeigten eine Druckbeständigkeit von > 100 MPa. Die Druckfestigkeitsprüfung wurde mit einem Granulat-Festigkeits-Prüfgerät der etewe GmbH durchgeführt. Es wurden ein Meßkopf für Maximalkräfte bis 900 mN, eine Kraft-Weg-Messung und Raumtemperatur gewählt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 2% oder 5% der Maximalauslenkung des Biegebalkens

DE 196 03 196 A1

3

pro Sekunde. Bei Erreichen der Maximalkraft oder bei augenscheinlich vollständiger Zerstörung des Einzelkorns wurde die Messung abgebrochen. Es zeigte sich, daß die spezifische Bruchlast der einzelnen Partikel mit sinkendem Durchmesser wächst.

Die Oberfläche der eingesetzten Hohlkugeln spielt eine besondere Bedeutung für viele der nachfolgend genannten Anwendungsfelder. Damit die Hohlkugeln wie bei Phenolharz enthaltenden Bremsbelägen eine ausreichende Haftung haben, werden diese ggfs. gezielt mit einer strukturierten Oberfläche hergestellt. Dabei war es möglich, die Oberflächenstruktur durch Auswahl des Ausgangsmaterials, insbesondere der Pulverprimärkorngröße, und Anpassung der Verfahrensführung zu beeinflussen. Durch Variation des agglomerierten Ausgangspulvers aus Teilchen mit unterschiedlicher Form und Größe konnte eine schuppen- bzw. facettenartige Oberflächenstruktur realisiert werden, die zu einer besseren Haftung führte.

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkugeln bereitgestellt, das es erlaubt, die Oberflächenrauheit, die Oberflächenfacetrierung, die Hohlkugelgröße, die Rundheit und die Wandstärken gezielt einzustellen. Es stellte sich heraus, daß das Thermische Spritzen zur Herstellung von Hohlkugeln mit definierten geometrischen Eigenschaften geeignet ist. Die Gestalt und Oberflächenmorphologie kann durch die Auswahl der Ausgangskörnungen zum Thermischen Spritzen, die ggfs. vorher besonders behandelt wurden, durch das Spritzverfahren und den nachgeschalteten Abkühlprozeß beeinflusst werden. Die mittlere Kugelgröße der (annähernd) kugelförmigen Hohlkugeln wird wesentlich durch die Auswahl der mittleren Korngröße des Ausgangspulvers bestimmt. Die Packungsdichte der Primärkörner in einem agglomerierten Ausgangspulver beeinflusst die Größe der beim Thermischen Spritzen in den Hohlkugeln entstehenden Hohlräume. Der Grad der An- bzw. Aufschmelzung beeinflusst den Formfaktor f_F der entstehenden Hohlkugeln und damit die Gleichmäßigkeit der Wandstärke der Hohlkugeln; je höher der Grad des Schmelzens ist, desto höhere Werte ergeben sich für die beiden aufgeführten Hohlkugeln und desto runder und von gleichmäßigerer Wandstärke sind im allgemeinen die Hohlkugeln. Der Grad des Schmelzens wird von der Verweilzeit im Plasmagasstrahl sowie der Enthalpie des Plasmagases beeinflusst. Die Vergrößerung des Hohlkugel-Hohlraums auf Werte von f_F von insbesondere 12 bis 24% ist wesentlich von der Porosität der zum Thermischen Spritzen verwendeten Ausgangspulver abhängig.

Je nach Anwendungsfeld kann die Schale der Hohlkugeln flüssigkeitsdicht oder porös ausgebildet werden. Die Porosität kann insbesondere mit einer zweigipfligen Ausgangskorngrößenverteilung erreicht werden, wenn die großen Körner beim Thermischen Spritzen nur angeschmolzen und die kleinen aufgeschmolzen werden.

Zur Herstellung von Hohlkugeln aus pulverförmigen Substanzen durch Thermisches Spritzen eignen sich vor allem das Flammispritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und Plasmaspritzen. Dagegen werden bei Verwendung von Drähten, wie es beim Lichtbogenspritzen und Flammspritzen üblich ist, vorwiegend Vollpartikel hergestellt. Als Ausgangspulver zur Herstellung von Hohlkugeln sind im allgemeinen poröse oder hochporöse Pulverkörnungen, poröse Agglomerate und poröse Aggregate sowie hohle Partikel günstig. Agglomerate und Aggregate können mittels der bekannten Granula-

4

tionismethoden wie z. B. Sprühtrocknen oder Granulationstechniken gewonnen werden und werden vorzugsweise thermisch, durch Bindemittel, Umhüllung oder Einbettung verfestigt. Die einzelnen Primärkörner müssen so fest miteinander verfestigt oder/und verzahnt sein, daß ihr Verband beim Thermischen Spritzen nicht auseinandergerissen wird. Aufgrund der Oberflächenspannung von Schmelzen bilden sich bevorzugt kugelförmige Partikel aus.

Verwendung der erfindungsgemäßen Hohlkugelpulver

Die erfindungsgemäßen Hohlkugeln können in einer Vielzahl von Anwendungsfeldern eingesetzt werden, von denen im folgenden nur einzelne angeführt werden: Es ist bekannt, daß das Einbringen von Hohlkugeln oder anderen Füllstoffen in Kunststoffe eine Herabsetzung der Schrumpfrate bewirkt. Gerade bei der Spritzgußtechnik führt dies zu einer hohen Maßgenauigkeit der gefertigten Teile. Ein Nachteil der z. B. aus der Flugasche von Verbrennungsvorgängen gewonnenen Aluminiumsilicathohlkugeln ist ihre geringe Druckfestigkeit. Eine typische Druckfestigkeit (90% der Hohlkugeln sind unzerstört) für derartige Hohlkugeln aus Aluminiumsilicat bewegt sich zwischen 14 und 28 MPa. Diese geringe Druckfestigkeit ist verantwortlich für die Zerstörung eines Teils der Hohlkugeln beim Einrühren in das Basismaterial Kunststoff. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Hohlkugeln wird diese Zerstörung deutlich herabgesetzt oder sogar vermieden.

Die erfindungsgemäßen Hohlkugeln können in ähnlicher Weise auch als Füllstoff in verschiedensten Stoffmischungen, insbesondere als Bestandteil in Metallpulvern und eingebettet in Legierungen und Kompositwerkstoffen jeglicher Art, verwendet werden. Die Mischung von Hohl- oder/und Vollkugeln mit Metallpulvern und ihre Einbettung in Legierungen ist vor allem bei Edelmetallen, Sondermetallen und Quecksilber einschließlich ihrer Legierungen von Interesse, vor allem um Kosten und Gewicht zu sparen und ggfs. auch den Anteil giftiger Legierungen zu verringern.

Weiterhin ist bekannt, daß annähernd kugelförmiges Sprühkorn aus Aluminiumoxid oder Magnesiumaluminiumoxid als Trennmittel beim Brennen von Keramiksubstraten verwendet wird, wobei ein möglichst inerte Pulver auf die Platten gestreut wird, um die Substrate hiermit stapeln zu können und die Substrate beim Brennen auf Abstand und eben zu halten. Ein Nachteil dieser Pulver, die weitgehend aus Vollpartikeln bestehen, ist ihre oft unzureichende Oberflächenmorphologie und Ovalität. Derartige Trennmittelpulver weisen meist mittlere Pulverkorngrößen im Bereich von 20 bis 150 μm und eine breite Korngrößenverteilung auf. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Hohlkugeln hergestellt, die die genannten Probleme vermeiden helfen.

Die Einstellung des Glanzes, der Farbe und weiterer optischer Effekte eines Puders oder einer Creme ist eine häufig gestellte Aufgabe in der Kosmetik. Eine Substanz, die dies ermöglicht, sollte sich mit dem Hauptbestandteil Talkum und auch mit weiteren Zusatzstoffen, z. B. Kartoffelmehl oder Kaolin (Aluminiumhydroxosilicat), gleichmäßig vermischen lassen. Außerdem muß ein auf der Haut aufgebrachtes Puder haften und ein angenehmes Gefühl vermitteln. Darüber hinaus können nur gesundheitlich unbedenkliche Substanzen zugesetzt werden. Ein schnelle Entfernung des Puders, z. B. von der Haut mittels Wasser, ist ebenfalls für eine breite

DE 196 03 196 A1

5

Anwendung unbedingt nötig: Für diesen Zweck sind Hohlkugeln und Vollpartikel gut geeignet.

Glanz, Farbe und weitere optische Effekte sind auch bei vielen Beschichtungen, insbesondere bei Lacken und Lasuren, von besonderer Bedeutung. Auch zu diesen Eigenschaften, insbesondere zu Glanz, Farbe, Irisieren und Metallic-Effekten, können Zusätze an Hohlkugeln oder/und Vollpartikeln beitragen. Derartige Partikel aus Titanoxid können die Weißkraft stärken und aus Strontumtitanat können zu einem starken Glanz und zum Irisieren beitragen. Partikel mit Oberflächenüberzügen, z. B. Oxid- oder Nitridhäuten, können zum Irisieren und zur Farbgebung und solche mit eher metallischen Eigenschaften zu Metallic-Effekten beitragen. Partikel wie solche aus Titanoxid, die sich im Brennerstrahl optisch verändern, z. B. durch Reduktion grau bis schwarz werden, können durch Behandlung bei etwa 600 bis 800°C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre über wenige Minuten wieder in den ursprünglichen optischen Zustand überführt werden.

Bei der Herstellung von Einkristallen, z. B. aus Saphir, werden Ausgangsmaterialien von sehr hoher chemischer Reinheit benötigt, da geringste Spuren von Verunreinigungen eine Verfärbung der hergestellten Kristalle bewirken und deren physikalische Eigenschaften deutlich verändern. Bestimmte Verunreinigungen wie Natrium- und Zink-Verbindungen müssen vermieden werden. Umgekehrt ist es für die Herstellung von dotierten Kristallen unbedingt notwendig, daß das pulverförmige Basismaterial mit dem Dotierungspulver homogen vermischt wird. Nur wenn dies gelingt, ist es möglich, homogene künstliche Einkristalle zu produzieren, z. B. nach dem Verneuil-Verfahren. Als derartige Ausgangs- und Dotierungsmaterialien sind Hohlkugeln oder/und Vollpartikel gut geeignet.

Kompositmaterialien werden in der Medizin- und Zahntechnik verwendet. In der Zahntechnik werden Kompositmaterialien beispielsweise eingesetzt für Keramikfüllungen. Diese bestehen z. B. aus 70—75% gemahlenem Borosilicat- oder Fluorsilicatglas, 20 bis 25% Methacrylaten und 5% Aerosil. Von einer dauerhaften Zahnfüllung wird erwartet, daß sie einen festen Sitz hat und nur einen geringen Abrieb aufweist. Maßgeblich beeinflußt wird dies durch den thermischen Ausdehnungskoeffizient des Kompositmaterials. Es werden somit Materialien benötigt, die den Ausdehnungskoeffizient des Kompositmaterials reduzieren und gleichzeitig seine Abriebbeständigkeit verbessern. In der Zahntechnik werden vorzugsweise Korndurchmesser des Füllstoffes im Bereich von 1 bis 10 µm benötigt, so daß bei der Bearbeitung der Zahnfüllung durch den Zahnarzt keine größeren Krater entstehen, an denen sich Karies bilden könnte. Bei Zahnersatzmaterialien, insbesondere Kompositwerkstoffen sowie Edelmetallen, Sondermetallen und Quecksilber bzw. ihren Legierungen sind Gehalte an Hohlkugeln oder Vollpartikeln hilfreich, u. a. um Kosten, Gewicht und ggöfs. schädliche Stoffe in ihrem Anteil zu reduzieren.

Die erfindungsgemäßen Hohlkugeln können als Zusatz in pharmazeutischen Gemischen dienen, insbesondere zur Verdünnung oder Auflockerung bzw. bei porösen Partikeln als Depot wie z. B. Wirkstoffverzögerer.

Andere Anwendungen wie z. B. Brems- und Reibbeläge benötigen Korngrößen im Bereich von 50 bis 100 µm. Bremsbeläge für Kraftfahrzeuge oder Maschinen, die z. B. in der Kupplung oder in den Bremsen eingesetzt werden, sollten einen möglichst hohen Reibwert aufweisen. Dabei ist es besonders wichtig, daß der Bremsbelag

6

auch bei hoher Temperatur noch stabil ist und seinen Reibwert während der Belastung beibehält. Gerade beim Bremsen treten relativ hohe Drücke über einen sehr kurzen Zeitraum auf. Für die Herstellung von Bremsbelägen ist man auf der Suche nach einem aktiven Füllstoff, der einen geringen Abrieb ermöglicht und alle vorher genannten Eigenschaften erfüllt. In diesem Einsatz haben sich Hohlkugeln und Vollpartikel bewährt. Außerdem wurde bei dieser Anwendung auch die Geräusentwicklung positiv beeinflusst.

Gerade die Verwendung von derartigen Hohlkugeln als Füllmaterial im Dentalbereich, in der Medizintechnik und in Bremsbelägen setzt eine hohe Druckfestigkeit voraus. Dies ist bei Hohlkugeln gewährleistet, wenn die gefertigten Hohlkugeln weitgehend ideal rund sind und eine gleichmäßige Wandstärkenbreite und nicht außerordentlich geringe Wandstärken aufweisen. Ein Pulver aus nahezu idealen Hohlkugeln oder/und Vollpartikeln hat den Vorteil, daß es sehr homogen mit anderen Pulvern oder Materialien vermischt werden kann, was beispielsweise für die Einkristallzüchtung von großer Bedeutung ist. Gerade die nahezu ideal runde Kugelform ermöglicht es, sehr hohe Füllgrade zu erreichen.

Hohlkugeln oder/und Vollpartikel können als Füllstoff in Klebstoffschichten eingesetzt werden, insbesondere wenn die Haftung damit herabgesetzt oder eine Wärmeleitfähigkeit bzw. Wärmeisolation oder eine elektrische Leitfähigkeit bzw. elektrische Isolation erzeugt werden soll. Ein Beispiel hierfür sind wärmeleitende Klebebänder: Elektronische Komponenten werden zunehmend kleiner, so daß diese kaum oder nicht mehr mechanisch verbaut werden können. Mit weiterer Miniaturisierung löst dabei die Klebetechnik die mechanische Verbauung der Komponenten ab. Hierbei ist es wichtig, daß die Komponenten gleichmäßig, insbesondere eben und parallel zueinander, zusammengefügt werden. Ein Klebeband mit eingebetteten elektrisch isolierenden Hohlkugeln als Abstandshalter hilft, dieses Problem zu lösen.

In der Sandstrahltechnik werden zur Reinigung, Entgratung, dekorativen Bearbeitung, Materialverfestigung (z. B. Schweißnähten) oder Gestaltung von Werkstückoberflächen oder allgemeiner zur Behandlung von Oberflächen in der Technik meistens Partikel ohne Hohlraum verwendet. Wenn hohle Partikel zum Strahlen benutzt werden, dann sind es überwiegend solche aus Glas, die aufgrund ihrer geringen Festigkeit beim Aufprall meist zerstört werden; diese Strahlmittel sind daher schnell verbraucht und müssen aufgearbeitet oder entsorgt werden. Ein hochwertiges Strahlmittel zeichnet sich durch seine hohe Standzeit und eine hohe Anzahl an wiederholten Strahldurchläufen aus. Besonders für das Verfestigen von Schweißnähten mittels Strahltechnik werden Kugeln mit einer hohen mechanischen Festigkeit benötigt, die in der Lage sind, vorhandene Oxidschichten abzutragen und vorliegende Spannungen abzubauen. Die Hohlkugeln weisen zusätzlich eine höhere Elastizität auf.

Die erfindungsgemäßen Hohlkugeln eignen sich als Lapp- bzw. Poliermittel oder Zusatz zu solchen Mitteln.

Sie können auch als Füllstoff oder als Wärme bzw. Elektrizität leitende bzw. isolierende Körper in Materialien, Komponenten, Geräten oder Anlagen von Hochtemperaturanwendungen oder/und bei elektrischen/elektronischen Anwendungen dienen.

Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Hohlkugeln z. B. durch Kleben, Sintern oder Einbetten zu einem Formkörper verarbeiten.

DE 196 03 196 A1

7

Figuren

Fig. 1 gibt Pulverkorn vor und nach dem Thermischen Sprühen in Querschnitten wieder. In der Teildarstellung a) wird der Aufbau eines Ausgangspulverkorns 1 schematisch gezeigt, bei dem die in einem Ausschnitt eingezeichneten Primärkörner 2 z. B. durch ein Sprühtrocknen agglomeriert vorliegen. Der Hohlraum 3 des Ausgangspulverkorns 1 ist in Zwickelräume und in diese Zwickelräume verbindende Kanäle untergliedert. Die Teildarstellung b) gibt ein thermisch aufgeschmolzenes Pulverkorn wieder als Hohlkugel 4 mit einem großen, annähernd kugelförmigen und zentrischen Hohlraum 5, umgeben von der Schale 6. In dem vergrößerten Ausschnitt der Schale 6 erkennt man fladenförmig geschmolzenes Primärkorn 7, das über Korngrenzen 8 mit anderen Primärkörnern fest verbunden ist.

Beispiele

Beispiel 1

Aus Pulverkörnungen (1.) mit der chemischen Zusammensetzung >99% Aluminiumoxid und mit einer Primärkorngröße D_{50} von etwa 4 μm (Medianwert) wurden durch Sprühtrocknen und anschließendem Sintern verfestigte Granulate (2.) hergestellt. Dieses Granulat hatte eine Korngröße D_{50} von 51 μm , gemessen als Medianwert durch Laserlichtbeugung mit einem Meßgerät der Firma Malvern vom Typ 2600c. Die Verteilungsbreite dieses Pulvers, $(D_{10} - D_{90})/D_{50}$, betrug 0,8 und wurde aus den einzeln gemessenen Kugelgrößenanteilen errechnet.

Dieses Sprühkornpulver wurde mit einem Trägergas in den heißen Gasstrahl eines Plasmaspritzgerätes vom Typ F4 der Plasmatechnik AG injiziert. Hierzu wurde es aus vier Vorratsbehältern mit einer Menge von 10 kg/h gleichmäßig auf vier Bohrungen des Plasmaspritzgerätes verteilt und in den röhrenförmigen Kanal des Anodenblocks aus Kupfer injiziert. Als Pulvertransportgas wurde Argon mit einem Volumenstrom von 8 l/min verwendet. Der eigentliche Anodenkanal des Plasmaspritzgerätes bestand aus einer Wolframröhre mit einer Länge von 50 mm und einem Durchmesser von 8 mm. Die Injizierung erfolgte 10 mm vor Kanalende. Das Plasmaspritzgerät wurde zur Erwärmung des Plasmasgasstrahls aus einer Mischung aus 20 Volumenanteilen Wasserstoff und 80 Volumenanteilen Argon mit einer elektrischen Leistung von 48 kW in Form von Gleichstrom betrieben. Das in diesem Gasstrahl erhitzte Pulver wurde in einem Behälter mit destilliertem Wasser niedergeschlagen. Der Abstand zwischen der Gasaustrittsöffnung des Plasmaspritzgerätes und der Wasseroberfläche betrug ca. 600 mm. Das im Wasser suspendierte Pulver wurde mit einem handelsüblichen Filter vom Wasser befreit und anschließend in einem Trockenschrank getrocknet.

Das so gewonnene thermisch gespritzte Pulver (3.) hatte eine Kugelgröße D_{50} von 49 μm und eine Kugelgrößenverteilungsbreite von 0,6, ermittelt analog wie beim Ausgangsmaterial. Eine Auswertung von mikroskopischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergab Werte für den Exner-Formfaktor f_E im Bereich von 0,7 bis 1,0 mit einem Mittelwert bei 0,85 sowie für den Formfaktor f_F im Bereich von 0,6 bis 1,0 mit einem Mittelwert bei 0,8. Der Formfaktor f_F lag bei 18%. Das Pulver hatte eine Schüttdichte von 1,6 g/cm³, und seine Pulverkörner hatten eine gerundete vielkantige Form,

8

bei der die Ursprungskörnung bei Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop mit einer 2000fachen Vergrößerung deutlich zu erkennen war. Es zeigte hierbei eine fladenförmige An- bzw. Aufschmelzung und dichte Zusammenlagerung der Primärkörner auf der Schalenoberfläche und im übrigen eine Morphologie, die mit der der Ausgangssprühkörner (2.) sehr ähnlich ist; das so hergestellte Korn ist nicht zu vergleichen mit einem Korn, wie es aus einer Schmelze entsteht, sondern ist vielmehr geprägt durch viele Grenzflächen entsprechend der Anzahl der Einzelkörner der Sprühpulverkörnung. Je größer und dickwandiger die Hohlkugeln sind, desto weniger wurden sie thermisch belastet und nur noch angeschmolzen, während kleine und dünnwandige Hohlkugeln aufgeschmolzen wurden. Der innere weitgehend kugelige Hohlraum der Hohlkugeln war nahezu zentrisch angeordnet. Durch die thermische Behandlung der Sprühpulverkörnung wurde die Schüttdichte, gemessen über Gewicht und Volumen einer Schlüttung, um 60% — bezogen auf das Ausgangsmaterial — angehoben und die Breite der Kugelgrößenverteilung um 25% gesenkt. Bei einer Mikrohärtemessung mit einer Belastung von 100 g war kein Sprödbbruch an den Kanten des Härteeindrucks auf der Hohlkugel festzustellen; vielmehr war zu erkennen, daß Rißansätze in den Grenzflächen der Einzelkörner zum Stoppen gebracht wurden.

Patentansprüche

1. Anorganische Hohlkugeln mit einer mittleren Kugelkorngröße im Bereich von 0,5 bis 1000 μm , dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkugeln eine Schale aus einem angeschmolzenen oder aufgeschmolzenen und mindestens teilweise kristallisiertem Material aufweisen und Meßwerte zur projizierten äußeren Oberfläche der Hohlkugeln einen Exner-Formfaktor $f_E = 4A/\pi D_{\text{max}}^2$ mit A = Projektionsfläche eines Partikels und D_{max} = Maximaldurchmesser eines Partikels zur Beschreibung der Kreisformabweichung von im Mittel 0,3 bis 1 ergeben.
2. Hohlkugeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Meßwerte an mittig durch die Hohlkugeln gelegten Schnitten einen Formfaktor $f_F = l_{\text{min}}/l_{\text{max}}$ mit l_{min} = kleinste Wandstärke und l_{max} = größte Wandstärke der selben Hohlkugel zur Beschreibung der Gleichmäßigkeit der Wandstärke der Schale von im Mittel 0,3 bis 1 ergeben.
3. Hohlkugeln nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Meßwerte an mittig durch die Hohlkugeln gelegten Schnitten einen Formfaktor $f_R = d_{\text{wmittel}}/r_{\text{mittel}}$ mit d_{wmittel} für die mittlere Wandstärke und r_{mittel} für den mittleren Radius einer geschnittenen Hohlkugel von durchschnittlich 2 bis 55% ergeben.
4. Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre äußere Oberfläche, vor allem im "Makroereich", nicht zu stark gegliedert und nicht zu rau ist.
5. Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie facettierte Oberflächen aufweisen.
6. Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus mindestens einem Metall, Oxid, Silicat, Borid, Carbide, Nitrid oder Silicid oder einem Gemisch aus diesen bestehen.

DE 196 03 196 A1

9

10

7. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Thermisches Spritzen, dadurch gekennzeichnet, daß Ausgangspulver von porösen Primärpartikeln, porösen Agglomeraten oder porösen Aggregaten in einen Spritzstrahl eingeführt, an- oder/und aufgeschmolzen werden und auf dem weiteren Weg oder/und in einer Auffangvorrichtung abkühlen.
8. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkugeln durch Flammsspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder Plasmaspritzen hergestellt werden.
9. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangspulver zum Thermischen Spritzen vorher granuliert wurden, insbesondere durch Sprühtrocknen oder mit einem Granulierteller.
10. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangspulver zum Thermischen Spritzen vorher thermisch, durch Bindemittel, Umhüllen oder Einbetten verfestigt wurden.
11. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schale flüssigkeitsdicht ausgebildet wird.
12. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schale porös ausgebildet wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das thermisch gespritzte Pulver durch Sieben oder Sichten selektiert wird.
14. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Füllstoff oder Funktionsmaterial in Pulvergemischen.
15. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Füllstoff oder Funktionsmaterial in Kompositwerkstoffen, vor allem in Edelmetallen, Sondermetallen und Quecksilber einschließlich ihrer Legierungen.
16. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Füllstoff oder Funktionsmaterial in Kunststoffen, insbesondere für Spritzgußmassen und für Brems- und Reibbeläge.
17. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Füllstoff oder Funktionsmaterial in Zahnfüllungen und Zahnersatzmaterialien.
18. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 für Puder oder Cremes der Kosmetik.
19. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 für pharmazeutische Gemische, insbesondere zur Verdünnung oder als poröse Partikel mit Depot.
20. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 für Klebstoffschichten, insbesondere für wärmeleitende Klebeblätter.
21. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 für die Herstellung von Einkristallen.
22. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Trennmittel beim Brennen von Keramikplatten im Stapel oder als feuerfestes Pulver zum Beladen von Öfen.
23. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 in der Sandstrahltechnik.
24. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Glanz- oder/und Farbträger in Beschichtungen, insbesondere aus Strontiumtitanat oder/und Titanverbindungen.
25. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Läpp- oder/und Poliermittel oder Zusatz zu diesen Mitteln.
26. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 als Füllstoff oder Funktionsmaterial in Materialien, Komponenten, Geräten oder Anlagen in Hochtemperaturanwendungen oder/und bei elektrischen/elektronischen Anwendungen.
27. Verwendung eines Pulvers aus Hohlkugeln nach Anspruch 1 zur Verarbeitung zu einem Formkörper z. B. durch Kleben, Sintern oder Einbetten.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

DE 196 03 196 A1

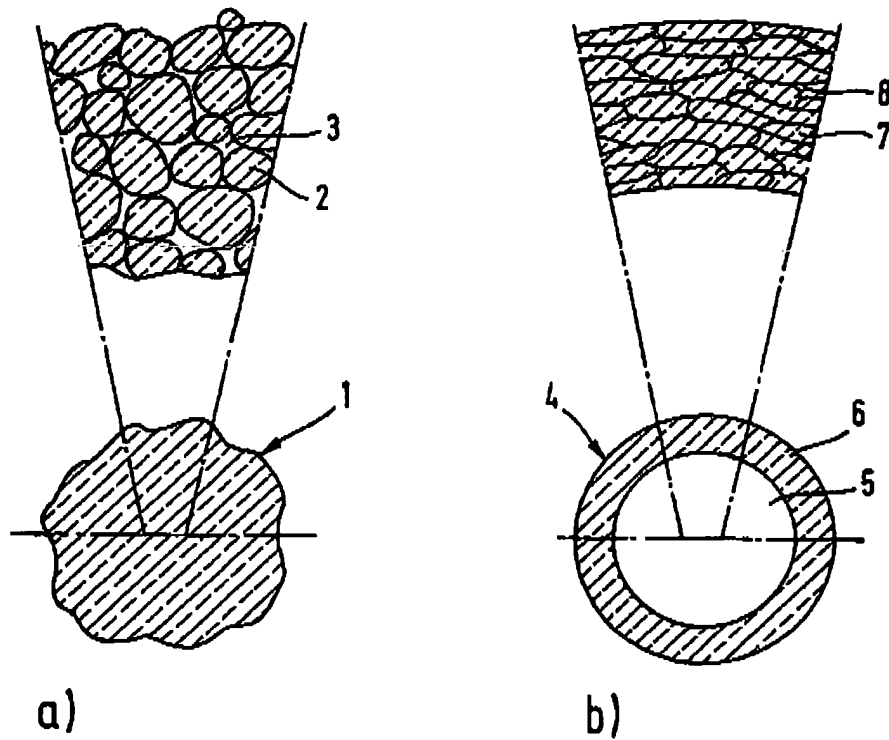
Int. Cl. 8:

00 C 1/00

Offenlegungstag:

7. August 1997

Fig. 1



702 032/46

LAW OFFICES
FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I Street, N.W.
Washington, DC 20005-3315

Telephone
(202) 408-4000

Facsimile
(202) 408-4400

FACSIMILE TRANSMITTAL

TO:

Name: U.S.P.T.O.
Examiner Howard

Group Art Unit: 1615

Fax No.: (703) 746-3121

Phone No.: (703) 308-4359

Application No.: 09/582,825

FROM:

Name: Anthony C. Tridico

Phone No.: 202-408-4173

Fax # Verified by: jkm

Pages (incl. this): 9

Date: September 28, 2001

Attorney Docket No.: 05725.0346-01

Confirmation Copy to Follow: ☐ YES ☒ NO

MESSAGE:

Dear Examiner Howard:

Further to your request, please find attached DE 19603196.

If there is a problem with this transmission, notify fax recipient at (202) 408-4174 or the sender at the number above.

This facsimile is intended only for the individual to whom it is addressed and may contain information that is privileged, confidential, or exempt from disclosure under applicable law. If you have received this facsimile in error, please notify the sender immediately by telephone (collect), and return the original message by first-class mail to the above address.